

多機能 FE-SEM の操作および分析技術の修得

高澤 拓也*

1. はじめに

走査電子顕微鏡（以下 SEM）は光学顕微鏡と比較して高い分解能を持ち、ミクロな観察を可能とする代表的な機器として分析評価の基本かつ利用頻度の高い重要な機器である。特に近年、複数の検出器やエネルギー分散型 X 線分光器（以下 EDS）、走査透過電子顕微鏡（以下 STEM）機能を持つものが登場し分析の幅を広げている。

そこで本研修では、本学産学官連携本部が所有する電界放出型走査電子顕微鏡（以下 FE-SEM）を用いて、様々な材料を実際に観察、分析することで FE-SEM とその各種機能の原理について学び、機器の操作技術、分析テクニックの修得を図る。

2. 実験装置および供試材料

2.1 実験装置

本研修には Carl Zeiss 社製 FE-SEM ULTRA plus を用いた。図 1 に装置の外観図を示す。本装置はショットキー電解放出型電子銃を備え、レンズはセミインレンズ方式を採用している。加速電圧は 0.02～30 kV、プローブ電流は 4pA～20nA、分解能は加速電圧 0.1kV で 4.0nm、30kV で 0.8nm（STEM モード時）である。また、各種二次電子や反射電子像に加え、オプションとして STEM 用の検出器、EDS の他、窒素ガス放出による帯電防止機能を備えている。



図 1 装置外観

* 第 1 技術室 機械システム班

2.2 供試材料

供試材料は導体、不導体を含む計 8 種を用いた。供試材料の一覧表を表 1 に示す。なお、供試材の固定には治具の他、各種テープおよび銀ペーストを用いた。

表 1 供試材料一覧

観察試料	導電性	固定方法
超硬合金チップ (TiAlN+Al ₂ O ₃ +TiN皮膜)	導体	機械固定 (断面用治具)
ラウタル (Si、Cu 含有 Al 合金)	導体	カーボンテープ
コーティング金属片 (SUS 基材: Pt、W、Au、C 蒸着)	導体	カーボンテープ
星の砂、太陽の砂	不導体	銀ペースト
アルミ切断後のセラミック包丁	不導体	銅テープ
CFRP (炭素繊維強化プラスチック)	不導体	アルミテープ
ペットボトルキャップ	不導体	アルミテープ
バナジウム	導体	機械固定 (STEM 用治具)

3. 実験結果

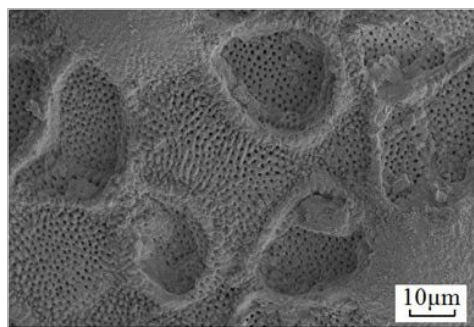
3.1 FE-SEM の機能について

SEM および EDS では電子銃から放出される電子線を材料に照射した際に得られる二次電子、反射電子、特性 X 線などを検出器で収集することで像形成や元素分析を行う¹⁾。ULTRA plus では二次電子像について SE2 像および In-Lens 像、反射電子について角度選択式反射電子検出器 (AsB) 像、エネルギー選択式反射電子検出器 (EsB) 像を観察できる。また、付属 EDS による蛍光 X 線分析、STEM 検出器による透過電子像観察が可能である。

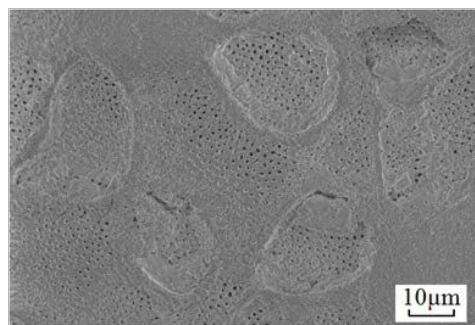
3.2 二次電子像観察

本装置はセミインレンズ方式の対物レンズを採用しており、鏡筒下部と鏡筒外部の二か所に検出器を搭載している。鏡筒下部の検出器を用いることで In-Lens 像が、鏡筒外部の検出器を用いることで SE2 像が観察される。In-Lens 像は試料から垂直方向に向かって放出された二次電子のみを検出するため凹凸が少なくフラットで、表面状態をより反映した像が観察される。一方 SE2 像では垂直方向以外に放出された二次電子も含めて検出するため、凹凸のついた像が得られる。図 2 は星の

砂の SE2 像と In-Lens 像である. SE2 像の方がより立体的な像が得られていることが分かる.



(a) 二次電子像_SE2 像



(b) 二次電子像_In-Lens 像

図 2 星の砂_二次電子像

3.3 反射電子像観察

本装置は鏡筒先端付近に AsB 検出器, 鏡筒内部に EsB 検出器を備えており, 前者は主に試料表面で低角度散乱した反射電子を, 後者は高角度散乱した反射電子を観察している. AsB では環状に 4 分割して設置された素子で検出された情報の組み合わせを変えることで凹凸情報のみを取り出した TOPO 像と組成情報を取り出した COMPO 像を観察することができる. 一方 EsB では検出器までの間に電気的なフィルタを設けることで特定のエネルギーをもつ反射電子のみを検出しており, フィルタの電圧を変化させることで AsB 像同様に性質の異なる像の観察が可能である. また, EsB では検出器が鏡筒内部にあるため作動距離が小さくなり低加速電圧での観察が可能である. 図 3, 図 4 に AsB 像と EsB 像の観察例を示す. 図 3 の COMPO 像では組成の異なる個所でコントラストが明快に分かれており, TOPO 像では組成由来のコントラストがほぼなくなり凹凸のみの情報になっていることが分かる. 図 4 の EsB 像ではバイアス電圧を上げることで膜の境界面がより明快になっている.

3.4 蛍光 X 線分析

SEM とセットでよく用いられる EDS は, 試料に電子線を照射した際に発生する特性 X 線

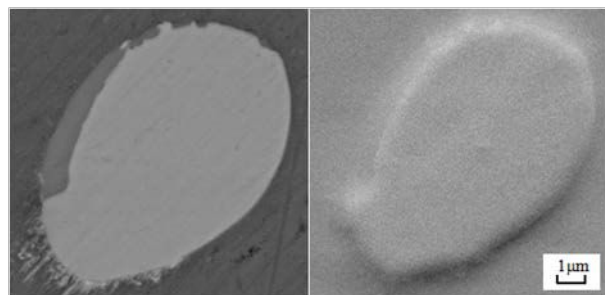
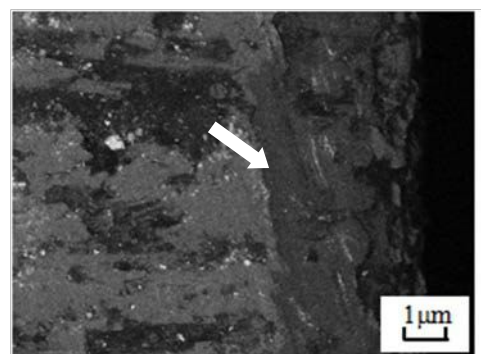


図 3 ラウタル_AsB 像
(左: COMPO 像 右: TOPO 像)



(a) EsB 像_バイアス電圧 0V



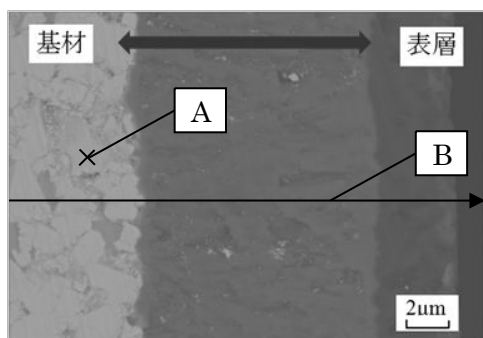
(b) EsB 像_バイアス電圧 12kV

図 4 超硬合金チップ_EsB 像

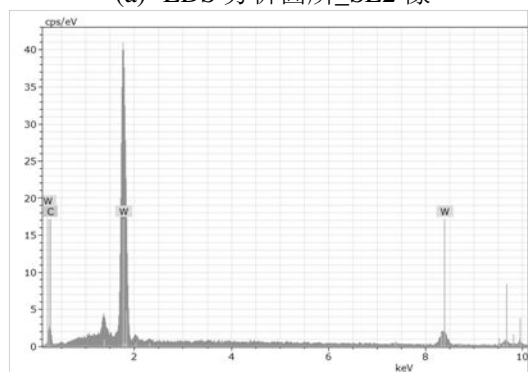
を測定している. 特性 X 線は元素ごとに特定のエネルギーをもつため, その値を分析することで元素の定性・定量分析が可能となる. ULTRA plus にも EDS 装置が搭載されており, 通常のスเปクトル分析に加え, 画像上の特定点のみ分析する点分析, 線上の元素変化を視覚化する線分析, 元素の分布を図示するマッピングなどの機能を備えている. また, 本検出器はペルチェ素子による冷却機構を搭載しており液体窒素などの冷媒を用いることなく蛍光 X 線分析を実施することが可能である. 図 5 に EDS 分析の例として超硬合金チップの点分析, 線分析, マッピング分析結果を示す.

図 5(b)は(a)図の A 地点の点分析を行った際のスペクトルである. W と C のみが検出されており, A 点は基材である超硬合金の炭化タングステン部であると判断できる.

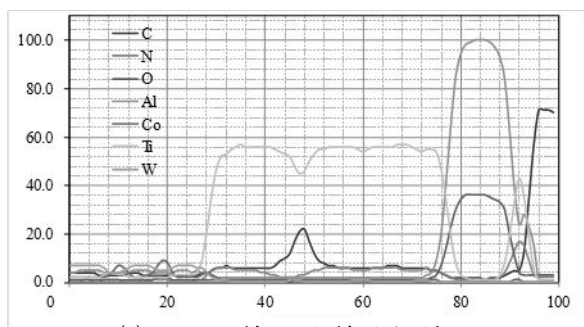
また、(c)図は(a)図の B 線上において基材から表層までを線分析した結果である。縦軸は各元素の量的な変化を表しており、線上の各元素の推移を視覚的に捉えることができる。図より、主に W や C, Co が多い領域, Ti と N が多い領域, Al と O が多い領域, Ti や Al, N が多い領域の 4 層に分かれており、基材と 3 種の膜の分布を表せていることが分かる。



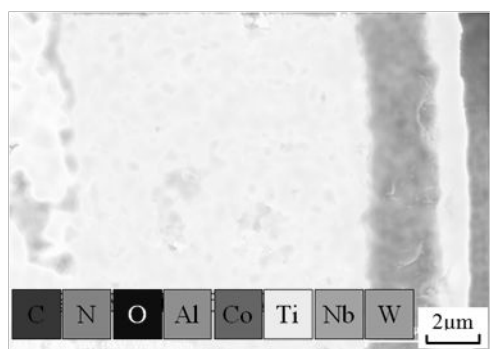
(a) EDS 分析箇所_SE2 像



(b) (a)図_A 地点点分析結果



(c) (a)図_線 B 上線分析結果



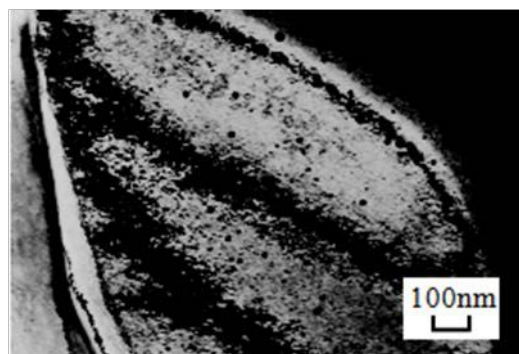
(d) (a)図_マッピング分析結果

図 5 超硬合金チップ_EDS 分析結果

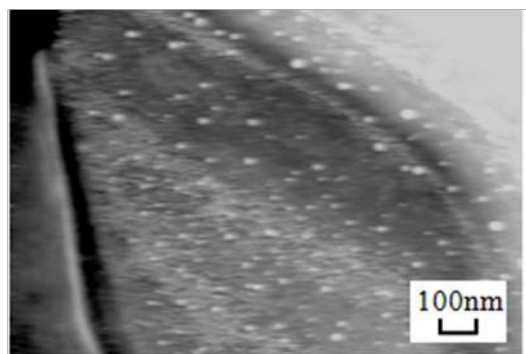
(d)図は(a)図をマッピング分析した結果である。マッピング分析では各元素の存在する個所を色の違いで表すことで、元素分布を視覚的に把握することができる。線分析の結果と対応する形で各層ごとに異なる元素が検出されていることが分かる。

3.5 STEM 像観察

本装置はオプションとして STEM 機能を搭載しており、走査時に試料を透過した電子を試料下部に設置した検出器でとらえることで像を生成する。試料を透過した電子の内、散乱しなかったもしくは低角度で散乱した電子を検出することで明視野像を、散乱または回折した電子を検出することで暗視野像を観察することができる。図 6 に明視野像と暗視野像の観察例を示す。明視野では厚さや密度の大きい箇所もしくは回折条件を満たした個所が暗くなっており、暗視野像では逆に厚さや密度の大きい箇所もしくは回折条件を満たした個所が明るくなっていることが分かる。以上の様に、STEM 像は主に微小領域における欠陥や介在物といった内部情報の把握に適している。一方で、STEM 像において良好な像を得るには照射した電子線が透過できるように、収束イオンビーム（以下 FIB）などを用いて観察試料を十分に薄く加工する必要があるため、試料作成の難易度は高い。



(a) STEM 像_明視野像



(b) STEM 像_暗視野像

図 6 バナジウム_STEM 像

3.6 不導体試料の観察

通常、SEMにおいて不導体試料を特別な処理をせずに直接観察すると、電荷の逃げ道がないため照射した電子線によって試料自体が帯電し、観察像が局所的に異常に明るいコントラストを示す、ノイズが入ったような揺らいだ像になるなどの現象が現れる。これはチャージアップ現象とよばれ、良好な像観察ができなくなるため、帯電を回避するための処理が必要となる²⁾。特に、樹脂などの熱に弱い試料においては観察と同時に試料が溶解することもあり、観察はさらに困難となる。図7にチャージアップ現象が発生した試料の観察例を示す。図7はCFRPをIn-Lens像で観察した例である。異常にコントラストが高く白い箇所が存在しており、その周辺が流れたような像となっている。また、矢印部は先に高倍率で観察した領域であり、試料自体が変質していることが分かる。チャージアップ対策として、PtやAuなどの導体蒸着による表面へのコーティング処理が一般的に用いられている²⁾。しかし高倍率での観察では蒸着した粒子により本来の試料の形状が不明瞭になる、EDS分析の際に影響が出るなどのデメリットがあり、無蒸着での観察が必要となる場合も多い。一方、本装置は窒素ガスによる帯電防止機能を搭載している。これは試料表面に窒素ガスを噴射することで電子線によってイオン化された窒素が試料表面を電氣的に中和し、チャージアップを防ぐ機能である。本機能と低電圧観察が可能なIn-Lens像との組み合わせに加え、帯電しにくい様に試料の固定方法を工夫することで無蒸着での観察が可能となる。図8に帯電防止機能を用いて観察した図7と同一のCFRPのIn-lens像を示す。図8では図7より高倍率においてもチャージアップは見られず良好な像が得られている。また、図9はアルミ切断後のセラミックナイフ刃先

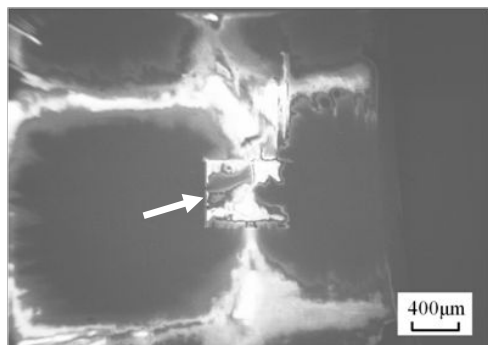


図7 CFRP (帯電防止処理なし)_In-Lens 像

のSE2像である。チャージアップ対策を行うことで、SE2像においてもアルミの付着が識別できる程度 of 良好な像が得られている。

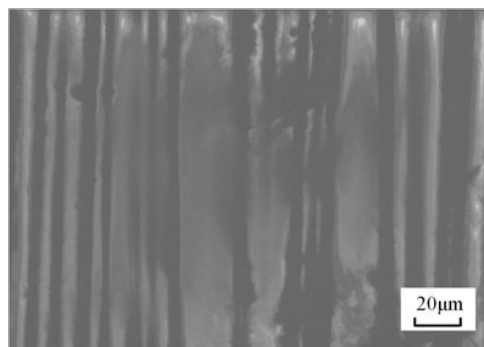


図8 CFRP (帯電防止機能使用)_In-Lens 像

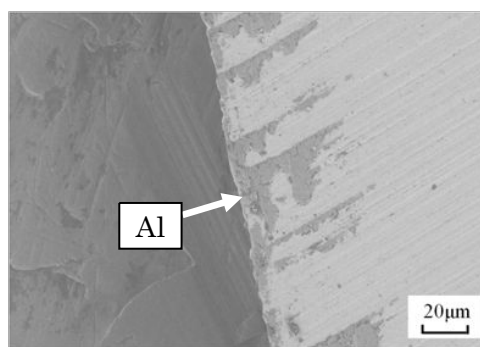


図9 セラミックナイフ (帯電防止機能使用)_SE2 像

4. まとめ

FE-SEMを用いた観察と分析を行い、以下の成果を得た。

- (1) FE-SEMの原理と各種機能を体系的に把握できた。
- (2) 産学官連携本部所有のFE-SEMの機器操作や分析技術を修得することができた。

5. 謝辞

本研修には本学産学官連携本部所有の装置を使用させて頂いた。機器操作などの指導を同スタッフの西村文宏氏に行って頂いた。また、一部の試料の提供を本学機械工学専攻の木幡護氏から、STEM用試料の加工と提供を本学第一技術室の東郷広一氏から行って頂いた。記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 日本顕微鏡学会関東支部編、新・走査電子顕微鏡、共立出版(2011)、17
- 2) 朝倉健太郎 他、失敗から学ぶ電子顕微鏡試料作成技法Q&A、アグネ承風社(2006)、50